

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10279693 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 10 . 98**

(51) Int. Cl.

C08J 3/16
C08J 3/12
C08L 1/08

(21) Application number: **09084754**

(22) Date of filing: **03 . 04 . 97**

(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**

(72) Inventor: **KOMURA AKIMASA**
AKASHI KAZUSHIROU

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORBING GEL PARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel process for producing water-absorbing gel particles whereby gel particles having desired uniform particle sizes can be easily obtd. in a simple way.

SOLUTION: This process comprises the step of swelling a water-absorbing gel with a water-base solvent, the step of mechanically crushing, and the step of precipitating water-absorbing gel particles by using an org. solvent

compatible with the water-base solvent. Pref., in the step of swelling, the water-base solvent in an amt. of 100 pts.wt. or higher based on 1 pt.wt. water-absorbing gel is used. In the step of precipitating, the org. solvent is mixed into the water-swollen gel pref. under stirring and the amt. of the org. solvent mixed is pref. 4 pts.wt. or higher based on 1 pt.wt. water-absorbing gel. A three-dimensional net-work-structured natural polymer or its deriv., esp. a three-dimensional net-work-structured cellulose deriv., is pref. as the water-absorbing gel.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279693

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 J 3/16
3/12
C 0 8 L 1/08

識別記号
C E P
C E P

F I
C 0 8 J 3/16
3/12
C 0 8 L 1/08
C E P
C E P A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-84754

(22)出願日 平成9年(1997)4月3日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 小村 晃雅

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 明石 量磁郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 吸水性ゲル粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡易な方法により所望の粒径を有するゲル粒子が容易に得られる吸水性ゲル粒子の新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 吸水性ゲルを水性溶媒を用いて膨潤させる工程、機械的に粉碎させる工程及び水性溶媒と相溶性の有機溶媒を用いて吸水性ゲル粒子を析出させる工程を有する吸水性ゲル粒子の製造方法である。この吸水性ゲルを水性溶媒で膨潤させる工程は、吸水性ゲル1重量部に水性溶媒100重量部以上を用いて膨潤させて吸水性ゲル粒子を得ることが好ましい。又、水性溶媒と相溶性の有機溶媒で吸水性ゲル粒子を析出させるには、有機溶媒を攪拌しながら吸水性ゲルと混合させることが好ましく、膨潤した吸水性ゲル1重量部に有機溶媒4重量部以上を用いることが好ましい。原料の吸水性ゲルは、天然高分子化合物又はその誘導体の三次元網目構造体、特にセルロース誘導体の三次元網目構造体を用いることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、吸水性ゲルを水性溶媒により膨潤させる工程、膨潤した吸水性ゲルを機械的に粉碎させる工程及び前記水性溶媒と相溶性の有機溶媒を用いて吸水性ゲル粒子を析出させる工程を有することを特徴とする吸水性ゲル粒子の製造方法。

【請求項2】 吸水性ゲルを水性溶媒により膨潤させる工程が、乾燥した吸水性ゲル1重量部に、水性溶媒100重量部以上を用いて膨潤させることを特徴とする請求項1に記載の吸水性ゲル粒子の製造方法。

【請求項3】 前記水性溶媒と相溶性の有機溶媒により吸水性ゲル粒子を析出させる工程が、前記有機溶媒を攪拌しながら吸水性ゲルと混合することを特徴とする請求項1に記載の吸水性ゲル粒子の製造方法。

【請求項4】 前記水性溶媒と相溶性の有機溶媒により吸水性ゲル粒子を析出させる工程が、膨潤した吸水性ゲル1重量部に、有機溶媒4重量部以上を用いることを特徴とする請求項1に記載の吸水性ゲル粒子の製造方法。

【請求項5】 吸水性ゲルが、天然高分子化合物又はその誘導体の三次元網目構造体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の吸水性ゲル粒子の製造方法。

【請求項6】 吸水性ゲルが、セルロース誘導体の三次元網目構造体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の吸水性ゲル粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性ゲル粒子の製造方法に関するものであり、詳しくは、簡易な方法により均一な所望の粒径を有する吸水性ゲル粒子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】吸水性ゲル粒子は、基本的には高分子ゲル粒子と同様の手法を用いて製造される。一般に、高分子ゲル粒子を得るには、高分子化合物粒子の製造方法に類似した公知の方法を適用することが可能であり、例えば、原料モノマーを架橋剤とともに液体溶媒中において、分散重合、懸濁重合、逆相懸濁重合（特公昭53-45357号公報、特開平5-222107号公報等）又は乳化重合させる方法、高分子化合物を造粒させた後、架橋剤等を用いる架橋反応によりゲル化させる方法、あらかじめ高分子化合物と架橋剤との架橋反応により生成した高分子ゲル架橋体を乾式粉碎させる方法等がある。これらの技術は、1994年、東レリサーチセンター編「微粒子ポリマーの新展開」等に記載されている。

【0003】なかでも、天然高分子化合物のゲル粒子を製造するものとしては、キトサンの塩酸水溶液を、界面活性剤を含むトルエン溶媒に添加分散させた後、架橋剤としてグルタルアルデヒドを添加する架橋反応によりサ

ブミクロン単位の粒径からなるキトサンゲル微粒子を得る技術（「化学と工業」Vol. 46、p. 798、1993年）、澱粉を加熱したポリエチレンオキシド水溶液中に分散させ、生成したコアセルベート（液滴）を冷却することにより澱粉のゲル粒子を得る技術（「日本化学会誌」Vol. 1992、p. 124、1992年）、海藻由来のアルギン酸やカラギーナン等の天然高分子溶液を、攪拌分散させるか又は膜乳化法により液媒中に粒子状に分散させた後、多価金属イオンと反応させてゲル化させる方法（「Appl. Microbiol. Biotechnol.」Vol. 43、No. 4、p. 644、1995年、特開平4-318029号公報）等が知られている。

【0004】しかしながら、高分子ゲル粒子の製造方法は、高分子化合物を架橋させると溶媒に不溶化してしまうこと及び前駆体として高分子化合物を用いると、その溶解液の粘度が高くなり粒子化が困難であること等の理由から様々な制約を受けるという問題がある。

【0005】現在、吸水性ゲルは、紙おむつ等の衛生材料、農園芸用保水剤又は工業用脱水剤等の様々な分野において吸水性樹脂として広範囲に利用されている。一般に、吸水性樹脂は、各種の用途に適用する場合、その用途に応じた最適な粒子径のものが望まれる。しかしながら、従来の合成高分子化合物を原料とし、吸水剤あるいは保水剤として用いられる吸水性樹脂は、通常、目的とする用途に最適な粒子径よりも細かい微粒子が多量に含まれているために、使用時には次のような問題点があった。

（1）吸水時に「ままこ」が発生し易く、そのために吸水速度が遅くなり衛生材料として使用する際に液漏れ等が生じ易い。

（2）他の物質との混合性及び分散性が悪いために、例えば、土壌と混合して保水剤として使用する際に均一混合され難い。

【0006】近年、環境問題が高まるに伴い、環境への負荷を低減させるために生分解性材料の使用が要望されているが、十分な生分解性を確保するには、生分解性材料の中で天然高分子化合物を主原料として用いる必要がある。しかしながら、天然高分子化合物の粒状物は、合成高分子化合物のように重合反応等による造粒方法では生成させることができず、乾燥状態で粉碎すると、粒径分布が拡大すると共に、粗大粒子が多量に含まれてしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、簡易な方法により使用用途に最適な粒径のゲル粒子を容易に得ることができる吸水性ゲル粒子の新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、天然高分子化合物を原料とし

て、所望の粒径を有する吸水性ゲル粒子を容易に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも、吸水性ゲルを水性溶媒を用いて膨潤させる工程、機械的に粉碎させる工程及び水性溶媒と相溶性の有機溶媒を用いて吸水性ゲル粒子を析出させる工程を有することを特徴とする吸水性ゲル粒子の製造方法である。

【0009】本発明において、上記の吸水性ゲルを水性溶媒により膨潤させる工程は、吸水性ゲル1重量部に水性溶媒100重量部以上を用いて膨潤させて吸水性ゲル粒子を製造することが好ましい。また、水性溶媒と相溶性の有機溶媒により吸水性ゲル粒子を析出させる工程は、その有機溶媒を攪拌しながら吸水性ゲルと混合させることが好ましく、また、膨潤した吸水性ゲル1重量部に有機溶媒4重量部以上を用いることが好ましい。本発明において原料として用いられる吸水性ゲルは、天然高分子化合物又はその誘導体の三次元網目構造体が好ましく、より好ましくはセルロース誘導体の三次元網目構造体である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の吸水性ゲル粒子の製造方法は、吸水性ゲルを液体膨潤状態において、攪拌機又は粉碎機等を用いて粉碎することを特徴とするものである。一般に、固体粒子は粉碎機を用いて乾式粉碎されると、得られる粉碎粒子は、粒度径分布幅が広がること及び粒子の粒径が大きくなることが知られている。特に、架橋構造を持つ高分子材料の固体粒子は、弾性を有するから乾燥状態で粉碎すると、より一層多量の粗大粉末が生成するばかりでなく、粒径分布が拡大することになる。一方、湿式方法により造粒した後に架橋させてゲル粒子を作成する方法では、非常に多量の微粒子が形成される。

【0011】本発明においては、吸水性ゲルを液体膨潤状態において粉碎機を用いて粉碎させるから、容易に所望の粒径のものを得ることができる。膨潤状態のゲルを粉碎した後、ゲルの膨潤に用いられた水性溶媒と相溶性の有機溶媒を使用して脱水収縮させることにより、得られるゲル粒子の粒径は、その粉碎直後に比べて粒径を小さくできると共に、粒径分布幅も狭くすることができる。例えば、200倍に膨潤したゲルは、脱水収縮すると、その体積が1/200に収縮するから、得られるゲル粒子の粒径は約1/6に収縮する。従って、膨潤状態において粉碎されたゲルが10~100 μ mの範囲の広い粒径分布を有していても、脱水収縮させることにより2~17 μ mの範囲のゲル粒子を得ることができる。

【0012】上記のように、本発明の方法は、膨潤したゲルを粉碎するものであるから、その操作は非常に容易であり、かつ脱水収縮によりゲル粒子を析出させるから、粉碎時の粒径は大きくても、又その分布幅が広くて

も、得られたゲル粒子は脱水収縮されると、粒径分布幅の狭い所望の粒径のゲル粒子が容易に得られる。

【0013】本発明において原料とする吸水性ゲルとしては、吸水性を有する合成高分子化合物、天然高分子化合物又はそれらの誘導体、更にはそれらの混合物が用いられるが、特に、重合反応により架橋体粒子を形成することができない天然高分子化合物又はその誘導体を用いることが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリマレイン酸、ビニルアルコール(メタ)アクリル酸共重合体、ポリアリルアミン又はこれらの誘導体等の合成高分子化合物、セルロース又はメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スルホン酸メチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉又は上記セルロース誘導体と類似の置換を有する澱粉誘導体、海藻由来のアガロース、カラギーナン又はアルギン酸、甲殻類由来のキチン、キトサン又はそれらの誘導体、植物由来のペクチン又はコンニャクマンナン、微生物由来のジュランガム、キサントガム又はカードラン、ヒアルロン酸等の天然多糖類、天然タンパク質、ポリ(γ-グルタミン酸)、ポリ(ε-リジン)等のポリペプチド化合物等が挙げられる。特に、本発明における吸水性ゲルとしては、天然高分子化合物又はその誘導体を架橋させて得られた三次元網目構造体を用いることが好ましく、より好ましくはセルロース誘導体の三次元網目構造体である。

【0014】また、上記した高分子化合物のゲル化に用いる架橋剤としては、カルシウム、マグネシウム、鉄、銅、バリウム、ニッケル、コバルト、ルテニウム等の多価金属イオン、多官能カルボン酸、多官能エポキシ化合物、エピクロロヒドリン、多官能アルデヒド化合物、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物、多官能ハロゲン化合物、多官能アリジリン化合物、多官能アルコール化合物、ハロゲン化アルコール化合物等が挙げられる。また、架橋反応触媒として、必要に応じて、各種金属化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属誘導体等を用いてもよい。

【0015】次に、本発明の吸水性ゲル粒子の製造方法について説明する。本発明における吸水性ゲルは、上記した高分子材料から公知の製造方法により得られる如何なるものも使用することができ、例えば、特公昭47-17965号公報、特開昭56-28755号公報、特開昭58-1701号公報、特開昭61-157503号公報及び荻野一善等著、産業図書社発行「ゲル」等に記載の方法によって得られるものが挙げられる。

【0016】まず、吸水性ゲルは、最初に乾燥した吸水性ゲルに水性溶媒を添加して十分に膨潤させる。このゲルを膨潤させる工程には、吸水性ゲル1重量部に、水性溶媒100重量部以上を使用することが好ましい。この水性溶媒量が100重量部以下では、最終的に得られる

ゲルの粒径が大きくなり過ぎるので好ましくない。その水性溶媒としては、水、含水アルコール、含水ケトン等が用いられるが、水を用いることが好ましい。

【0017】次に、膨潤した吸水性ゲルは、ホモジナイザー、ミキサー等の公知の攪拌粉碎機を用いて十分に粉碎される。この粉碎工程は、ゲル粒子の粒径が100 μ m以下になるように行いさえすればよいから、作業は非常に容易である。次に、粉碎された膨潤状態のゲルに、上記の水性溶媒と相溶性の有機溶媒を用いて脱水させることにより本発明の目的とする吸水生ゲル粒子が析出する。この脱水によりゲル粒子を析出させる工程には、ゲル1重量部に、水と相溶性の有機溶媒4重量部以上を用いることが好ましい。本発明に用いられる水性溶媒と相溶性の有機溶媒としては、水と容易に混合する溶媒であれば使用可能であり、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が用いられる。

【0018】上記した吸水性ゲル粒子は、有機溶媒を一定量添加した頃から析出が始まるので、そのゲル粒子の析出前に、粉碎したゲル溶液と添加した有機溶媒を十分に混合しておくことが好ましい。析出前の両液の混合が不十分な場合には、粗大粒子が析出し易い。溶媒中に析出した分散状態のゲル粒子は、必要に応じて、粒子表面及び粒子内部に、他の吸水性高分子化合物や刺激応答性官能基等を持つ化合物等を化学修飾させることができる。

【0019】また、析出したゲル粒子は、ろ過等の方法により溶媒と分離させて回収し、必要に応じて乾燥させることにより、吸水性ゲル粉末を得ることもできる。なお、ゲルは含水状態から乾燥させると吸水性が悪くなることがあり、これは乾燥時にゲル内部に水素結合が形成されて膨潤を阻害していることによるものと推察される。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、吸水性材料の吸水量は、以下の方法により測定した。

〔吸水量の測定〕得られた吸水性ゲル粒子からなる試料0.2gを不織布製のティーバッグ型の袋(70mm×140mm)に入れ、純水に24時間浸漬し、これを取り出して30分間吊り下げ、余剰の水溶液を水切りした後の重量(W_1)を測定した。また、同様にして試料を含まないティーバッグ型の袋の重量(W_2)についても測定した。吸水量は、単位重量当りの試料が吸収した溶液の重量によって表し、得られた測定値を用いて、次式*

*に従って算出した。

$$\text{吸水量 (g/g)} = (W_1 - W_2 - 0.2) / 0.2$$

【0021】実施例1

カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(以下、これを「CMC-Na」と記す。)(置換度0.7~0.8、分子量180000~190000、第一工業製薬社製)10重量部に、水100重量部、架橋触媒として水酸化ナトリウム1.5重量部及び架橋剤としてエピクロロヒドリン1.5重量部を添加して十分に混合した後、60℃で6時間反応させることによりCMC-Naのゲルを生成した。次に、得られたCMC-Naのゲル50重量部に、水950重量部を添加して膨潤させた後、ホモジナイザー(AM-6、日本精機社製)により7000rpmの回転数で30分間攪拌させて粉碎した。次に、得られた膨潤状態のゲル粒子200重量部に、十分に攪拌混合しながらアセトン800重量部を少量ずつ添加することによりゲル粒子を脱水析出させた。その後、吸引ろ過によりゲル粒子を回収し、これを乾燥させることによりCMC-Naからなるゲル粒子を得た。得られたゲル粒子は、平均粒径が10 μ mであり、最大粒径のものは20 μ m程度であった。また、その吸水量は約700g/gであった。

【0022】実施例2

実施例1の方法で生成したCMC-Naのゲル50重量部に、水500重量部を用いて膨潤させたこと以外は、実施例1と同様にして、ゲル粒子を作成した。得られたゲル粒子は、平均粒径が15 μ mであり、最大粒径のものは30 μ m程度であった。また、吸水量は約650g/gであった。

【0023】実施例3

実施例1の方法で生成したゲルを、10000rpmの回転数で攪拌粉碎させたこと以外は、実施例1と同様にして、ゲル粒子を作成した。得られたゲル粒子は、平均粒径が5 μ mで最大粒径が15 μ m程度であった。また、吸水量は約800g/gであった。

【0024】比較例1

実施例1と同様にしてゲルを作成した後、乾燥させた状態でホモジナイザーにより10000rpmで2時間粉碎を行ったところ、得られたゲル粒子は最大粒径が1mm程度のものがあり、その平均粒径は200 μ m以上であった。また、吸水量は450g/gであった。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、吸水性ゲルを膨潤状態で粉碎させることにより、低エネルギーで短時間において容易に粉碎することができると共に、乾燥時の粒径分布が狭く、かつ、所望の粒径を有する吸水性ゲル粒子を容易に得ることができる。